

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-185984

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/28  
H05B 33/26

(21)Application number : 06-336968

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

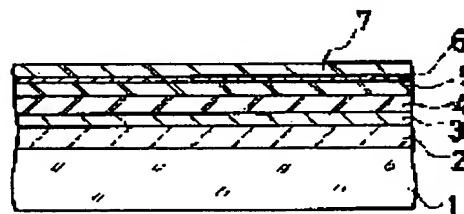
(72)Inventor : HIRONAKA YOSHIO  
HIRAISHI HISATO  
KAZAMA AYAKO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an organic EL element which is transparent as an element and has good emitting efficiency.

**CONSTITUTION:** The thickness of an electron injecting metal layer 6 is set as thin as several nm, and a second transparent conductive layer 7 is laminated on the electron injecting metal layer 6. Since the electron injecting characteristic managing the emitting intensity is ensured by the electron injecting metal layer of several nm, and the absorption of visual light in the electron injecting metal layer can be ignored, an organic EL element having a high transparency and good emitting efficiency can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3560375

[Date of registration] 04.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-185984

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/28

33/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-336968

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280 出光興産株式会社内

(72) 発明者 平石 久人

埼玉県所沢市大字下富野840番地 シチズン時計株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高宗 寛暁

最終頁に続く

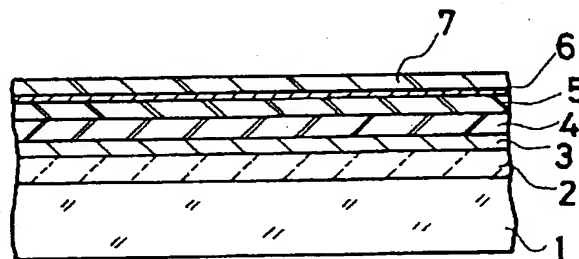
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 素子としては透明で、かつ発光効率のよい有機EL素子を得ること。

【構成】 従来の有機EL素子では、電子注入金属層としては膜厚が100nm程度の仕事関数の小さな金属層を用いたが、本発明ではこの電子注入金属層6膜厚を数nmと薄くし、さらにこの電子注入金属層6上に第2の透明導電層7を積層する。

【効果】 発光強度を支配する電子注入特性は数nmの電子注入金属層により確保し、しかもこの電子注入金属層での可視光の吸収は無視できるので、透明度が高く、かつ発光効率のよい有機EL素子を得ることができる。



1. 透明基板

4. 発光層

5. 電子輸送層

6. 電子注入金属層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体とこの構成体の一方の側の一部または全部に着色層を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体と構成体の一方の側に反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体と構成体の一方の側の一部または全部に着色層を、もう一方の側に反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 着色層の色と、有機エレクトロルミネセンスの発光色とがほぼ補色関係にあることを特徴とする請求項2あるいは4に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】 電子注入金属層の平均の厚さは数nmであることを特徴とする請求項1、2、3、4あるいは5に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子（以下有機EL素子と記載する）の構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセンス（EL）素子は表示用あるいは照明用の発光素子として有用で、とりわけ低電圧で駆動可能な有機EL素子は、非常に優れた表示素子あるいは発光素子といえる。

【0003】図7は典型的な有機EL素子を示す断面図である。有機EL素子はガラスなどの透明基板1の上に、酸化インジウムスズ（ITO）や酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）などの透明導電層72と、トリフェニルジアミン誘導体などの正孔輸送層3と、ジスチリルピフェニル誘導体などの発光層4と、アルミキレート錯体（Alq）などの電子輸送層5と、金属電極層76との各薄膜を順次積層している。

【0004】ここで金属電極層76の材質としてマグネシウム（Mg）やリチウム（Li）のような仕事関数の小さな金属、またはMg-Ag、Mg-Al、Al-Liのような仕事関数の小さな合金を選ぶ。

【0005】そして金属電極層76に対して透明導電層72が正になるように直流電圧を印加すると、発光層4においてEL発光が起り、透明基板1を通して光は外部に放射する。

【0006】さて発光素子が透明体として得られると、種々の実用上の効果が期待できる。たとえば、アメリカ特許4,775,964号に開示されたように、時計用文字板の照明に用いると、非発光時には発光素子の下部の配置物が見えるので、きわめてデザイン性に優れた照明付き時計とすることができる。

【0007】この点、図7を用いて説明したごく一般的な有機EL素子は、100nm程度の膜厚の金属電極層76があり不透明である。透明な有機EL素子については、特開平6-151063号公報に記載されている。

【0008】図8は上記公報に記載の構造を示す断面図である。透明導電層72と金属電極層76とは、ともに金属添加の第1の透明導電層82と第2の透明導電層86とに置き変わっている。

【0009】金属添加を行う目的は、添加金属によりそれぞれの第1の透明導電層82と第2の透明導電層86との仕事関数を制御し、有機EL素子内への電子あるいは正孔の注入効率を上げ、しかも発光強度を高めようとするものである。

【0010】なお、ここでは図7での発光層4と電子輸送層5とが、1層構成の電子輸送性発光層84で置き換えている。

【0011】発光層4と電子輸送層5との各層をどのように機能分離するかは、有機EL素子構造のバリエーションとして公知であり、発光効率や発光色などを勘案して選択するものであって、本発明に関する限りその選択が自由にできることは今後の説明から明かといえよう。

【0012】なお、黒色染料層87は、表示体としてのコントラストを向上する目的で設けている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】図8に示す従来の有機EL素子構造について、本発明者等が上記公報に記載の構造を形成し実施した実験によれば、十分な発光強度

と、十分な素子の透過率とを同時に実現することは困難

であった。

【0014】これは、1%程度以下の微量の金属添加の場合は、透明導電層の透明度はほとんど影響は受けないものの、発光強度が著しく低下し、数%以上の金属添加では透明性が維持できないためと本発明者等は考えた。

【0015】そして1%程度以下の微量の金属添加の場合、それぞれの透明導電層の仕事関数を十分に制御できないことが、発光強度低下の原因として、本発明者等は想定する。

【0016】本発明の目的は、上記の課題点を解決して、素子としては透明で、しかも発光効率のよい有機EL素子を提供ことである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明における有機EL素子は、下記記載の手段を採用する。

【0018】本発明における有機EL素子は、複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の電極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなることを特徴とする。

【0019】本発明における有機EL素子は、複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の電極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体、および構成体の一方の側の一部または全部に着色層を設けることを特徴とする。

【0020】本発明における有機EL素子は、複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の電極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体、および構成体の一方の側に反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特徴とする。

【0021】本発明における有機EL素子は、複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の電極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透明導電層とよりなる構成体、および構成体の一方の側の一部または全部に着色層をもう一方の側に反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特徴とする。

【0022】本発明における有機EL素子の着色層は、

着色層の色と有機エレクトロルミネセンスの発光色とがほぼ補色関係にあることを特徴とする。

【0023】本発明における有機EL素子の電子注入金属層は、平均の厚さは数nmであることを特徴とする。

【0024】

【作用】本発明の有機EL素子は、複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両側に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層状に設ける。

【0025】そして、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕事関数の金属またはその合金の極薄の電子注入金属層と、電子注入金属層上に形成した透明導電層とよりなる。そして、電子注入金属層は、その平均の厚さを数nmの薄膜とする。

【0026】本発明によれば、数nmのきわめて薄い膜厚の電子注入金属層を設けている。このため、光の吸収はほとんど無視でき、しかも金属材料本来の仕事関数の特性を示すので有機薄膜への電子注入を効率よく行うことができる。

【0027】このことから、透明でなおかつ発光特性のよい有機EL素子を得ることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例における有機EL素子の構造を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1の実施例における有機EL素子を示す断面図である。

【0029】図1の断面図に示すように、透明基板1の上に第1の透明導電層2と、正孔輸送層3と、発光層4と、電子輸送層5と、電子注入金属層6と、第2の透明導電層7とを順次積層するように設ける。

【0030】本発明における有機EL素子の構造のポイントは、電子注入金属層6である。すなわち、電子注入金属層6材質は従来例と同様に、電子注入効率のよい仕事関数の小さな金属またはその合金を選ぶものであるが、電子注入金属層6の厚さを数nmときわめて薄くすることが、本発明において非常に重要である。

【0031】このとき、電子注入金属層6が完全な膜とはならず、島状に成長したものになることも考えられるが、そのような不完全な膜であっても平均の厚さが数nmであれば問題はない。

【0032】この厚さの電子注入金属層6では、金属層における可視光の吸収は最大で数%であり、有機EL素子としての透明性は維持することができる。

【0033】ここで、電子注入電極層側からの電子注入効率は、電子注入金属層6の膜厚が100nm程度の従来のときとはほぼ同等である。

【0034】図1の構成要素としては、透明基板1はガラスあるいはポリエステルなどの高分子フィルムで構成する。

【0035】さらに、第1の透明導電層2と第2の透明導電層6は100nm～200nmの膜厚のITOやS

nO<sub>2</sub>で構成する。

【0036】さらに、正孔輸送層3は膜厚50nm～100nmのトリフェニルアミン誘導体を用い、発光層4は膜厚50nm程度のジスチリルビフェニル誘導体を用い、電子輸送層5は50nm程度のアルミキレート錯体(A1q)を用いる。

【0037】つぎに図1に示す有機EL素子構造を形成するための製造方法を説明する。まずはじめに、1.1mm厚の研磨ガラス上に膜厚100nmのITOをスパッタリング法により形成する。

【0038】さらに真空蒸着法により膜厚60nmのトリフェニルジアミン(TPD: N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル)を形成し、膜厚40nmのジスチリルビフェニル(DPVB i: 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル)を形成し、さらに膜厚20nmのアルミキレート錯体(A1q: トリス(8-キノリノール)アルミニウム)を形成する。

【0039】さらに、その上にマグネシウム(Mg)-銀(Ag)を同時真空蒸着法にて、膜厚2nm形成する。

【0040】その後、膜厚150nmのITOをスパッタリング法で形成して、図1に示す有機EL素子とする。

【0041】このようにして得た有機EL素子に9Vの電圧を印加したところ、90cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が得られた。

【0042】この発光輝度値は、従来の図7に示す構造で金属電極層76が100nmの膜厚のMg-Agの素子の場合と変わらなかった。

【0043】そしてさらに、本発明の有機EL素子は、可視光の透過率が87%と、ほぼ透明であった。

【0044】すでに述べたように、本発明の実施例における有機EL素子では、数nmのきわめて薄い電子注入金属層6を設けることが重要である。

【0045】したがって、図1の第1の透明導電層2から第2の透明導電層7までの積層構造を一体としてみて、透明基板1を第2の透明導電層7の側に配したとしても、まったく同一の効果がある。

【0046】また、有機EL素子の発光に関する正孔輸送層3と、発光層4と、電子輸送層5との有機薄膜部分は、正孔輸送層と電子輸送性発光層などの他の組み合わせでも、以上の説明とまったく同一の効果を有する。

【0047】図2は本発明の第2の実施例における有機EL素子を示す断面図である。図1と同じ構成の有機EL素子において、第2の透明導電層側に着色層8を付加したものである。

【0048】着色層7は、染料または顔料を用いた塗布膜であるが、必ずしも単色である必要はなく、任意の模様を含むものである。

【0049】着色層8の厚さは数μm～数百μmの範囲で選択して問題ない。さらに、着色層8は第2の透明導電層7に接着する構造である必要はなく、単に接しているだけ、あるいは分離した構造でもよい。

【0050】さらにまた着色層8は、塗装あるいは全体に着色したプラスチック板を用い、第2の透明導電層7の側に重ねることもできる。

【0051】図2の構造は従来例の構造を示す図8の構成と類似している。しかしながら、図8が単に表示素子としてのコントラストの向上を計るものであるのに対して、本発明によれば、有機EL素子の非発光時において、透明基板1の側から見たときに透明な有機EL素子を通して、着色層8の色や模様を見ることができるのである発光時にはほぼその発光色に見えるので、種々の照明効果が実現できるものである。

【0052】さらに、たとえば図3の光学スペクトルに示すように、着色層8として反射スペクトル31で示した赤色と、発光色としてこの赤色とは補色関係にある発光スペクトル32で示したような青色との組み合わせとする場合を考える。なお、赤色としては鉛丹を用い、青色としてはジスチリルビフェニル(DPVB i)を色素として用いた。

【0053】有機EL非発光時には、当然、着色層8の赤色に見えることになる。一方、有機EL発光時には、外光が着色層から反射した赤色と発光色の青色とが混色し、外光の強度に応じて、赤系、青系、白系などの種々の色相となることから、きわめて変化に富んだ色彩を演出することができる。

【0054】図4は本発明の別の実施例で、図2の透明基板1の下面にさらに反射防止層9を形成したものである。なお、ここでいう下面を、より一般化して正確に表現するならば、有機EL素子の発光を見る側における空気との境界面となる。

【0055】反射防止層としては通常よく知られているように、屈折率の異なる多層干渉薄膜で形成した無反射膜のごときものを用いる。

【0056】このようにして透明基板1の表面での反射を抑えるならば、非発光状態で明るい環境に有機EL素子おいたとき、より鮮明に着色層の色や模様を見ることができるのである。

【0057】さらに、反射防止層9の部分に、その代わりとしてスリガラスや半透明のセラミックスのような光拡散性を有する層を設けることも、非常に有効である。

【0058】このとき、透明基板1の下面での鏡面反射を防ぐことができるため、非発光時と発光時の何れにおいてもソフトな色調を得ることができるばかりでなく、有機EL素子形成時或使用時に時として発生する、素子発光時には黒点となる微小な非発光部を視覚的に遮蔽する効果があり、実用上の大きな利点となる。

【0059】図5と図6とは、本発明の有機EL素子を

時計に応用したときの構成を示す断面図である。

【0060】図5は、図1の説明でも述べたように、透明基板1を第2の透明導電層7の側に配置する構成の実施例を示し、さらに図2と同様の着色層8を透明基板1の下面に設ける。さらにまた、透明な時計用文字板10を図5のように配するものである。

【0061】ここでは、時刻文字を印刷した文字板と有機EL素子とを別体としてあり、部品製造を容易にできるという利点がある。

【0062】図6は本発明の実施例の有機EL素子を組み込んだ時計を示す断面図である。有機EL素子は図2と同一の構成であり、ここでは透明基板1が文字板を兼ねているため、透明基板1の発光層を形成していない側に時刻文字を印刷する。

【0063】図6では、透明ガラスやサファイアからなる風防63を組み込んだ外装64内に、指針61を駆動するムーブメント62を設ける。

【0064】このムーブメント62内には、図示はしないが、水晶振動子と、パルスモーターを駆動するための半導体集積回路と、指針61を駆動する輪列機構とを備えている。さらに、外装64は裏蓋65によって封じて、時計完成体とするものである。

【0065】このような構造で、ここでは図示はしなかった電源である電池とスイッチとを用いて有機EL素子に電圧を印加すると発光し、暗所においても時計表示を鮮やかに認識できる。

【0066】一方、明所においては文字板として着色層8の色または模様が認識され、時計としての各種のデザイン性を追求できる。

【0067】さらにまた図6において、着色層8の全部あるいは一部を省略するならば、有機EL素子が非発光のときには、ムーブメント62の全体あるいは一部が見えることになる。たとえば、輪列機構部が見えるようにすることで、非常に面白い時計を構成することができる。

【0068】

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例における有機EL素子を示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例における有機EL素子を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例における有機EL素子の光学スペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の第3の実施例における有機EL素子を示す断面図である。

20 【図5】本発明の第4の実施例における有機EL素子を示す断面図である。

【図6】本発明の実施例における有機EL素子を用いる時計を示す断面図である。

【図7】従来例における有機EL素子を示す断面図である。

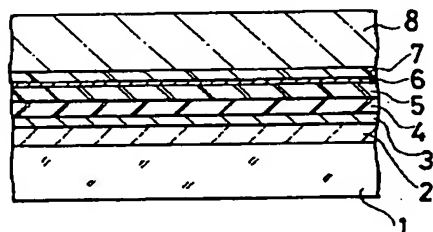
【図8】従来例における有機EL素子を示す断面図である。

【符号の説明】

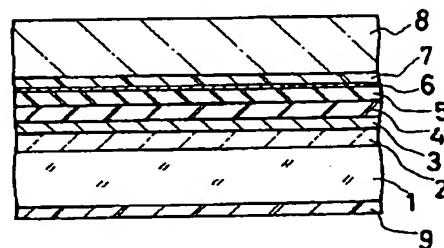
- 1 透明基板
- 2 第1の透明導電層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入金属層
- 7 第2の透明導電層
- 8 着色層
- 62 ムーブメント

\*

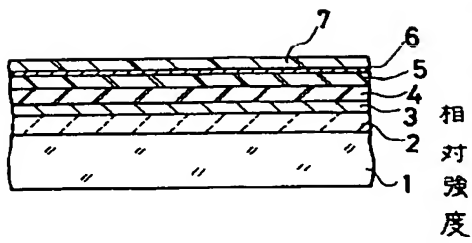
【図2】



【図4】

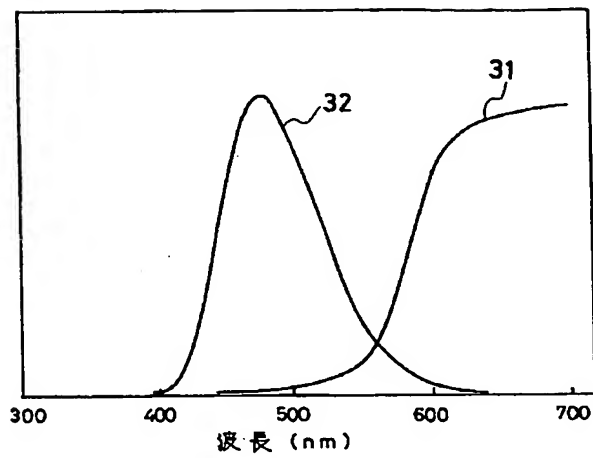


【図1】

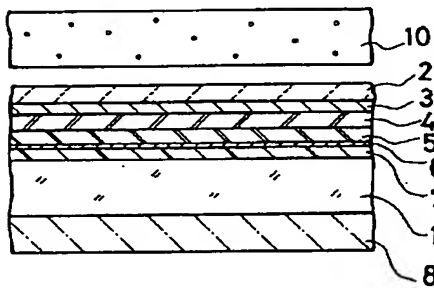


1. 透明基板  
4. 発光層  
5. 電子輸送層  
6. 電子注入金属層

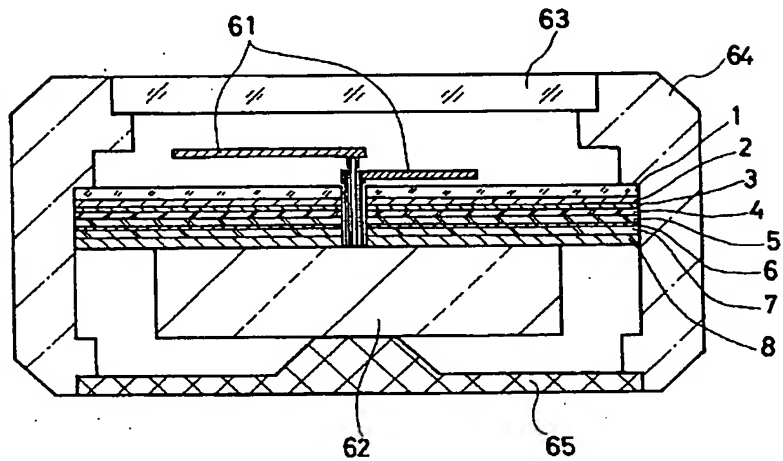
【図3】



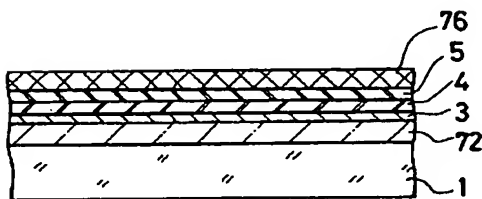
【図5】



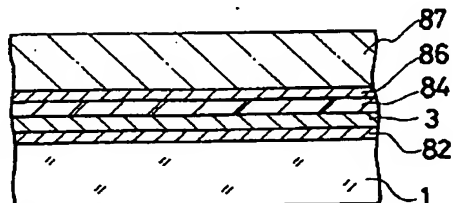
【図6】



【図7】



【図8】





フロントページの続き

(72)発明者 風間 亜矢子  
埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ  
チズン時計株式会社技術研究所内